

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208748

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 9/06	L B L		C 08 L 9/06	L B L
C 08 K 3/04	K C T		C 08 K 3/04	K C T
3/36	K C X		3/36	K C X

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-19980	(71)出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日 平成8年(1996)2月6日	(72)発明者 大田 俊行 東京都小平市小川東町3-5-5-639
	(72)発明者 松尾 健司 東京都小平市小川東町3-4-3-403
	(72)発明者 崎山 淳 東京都小平市小川東町3-2-6-504
	(72)発明者 岩船 盛一郎 東京都保谷市本町3-4-10-101
	(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 耐摩耗性を損なわずに、低温域及び特に高温域のウェット路面及びセミウェット路面におけるグリップ力を向上させる。

【解決手段】 スチレン含有率20~60%のSBRを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が130~280m²/gのシリカを5~150重量部と、シリカとのトータル量が70~180重量部となるように窒素吸着比表面積が80~280m²/gのカーボンブラックを5~170重量部と、C₉芳香族系石油樹脂及び/又はアルキルフェノール系樹脂を3~50重量部とを含み、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が30~270重量部である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン含有率20～60%のスチレンーブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、

窒素吸着比表面積が130～280m²/gのシリカを5～150重量部と、

該シリカとのトータル量が70～180重量部となるように、窒素吸着比表面積が80～280m²/gのカーボンブラックを5～170重量部と、

C₉芳香族系石油樹脂及び／又はアルキルフェノール系樹脂を3～50重量部とを含み、

加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が30～270重量部であること、を特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】 シランカップリング剤を前記シリカの3～20重量%含むことを特徴とする請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はタイヤトレッド用ゴム組成物に関し、さらに詳細には、一般舗装路のみならずサーキットのウェット路面上にて優れた制動性及び操縦安定性を発揮できると同時に、耐摩耗性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の自動車の高速化に伴い、タイヤに要求される特性は年々厳しくなっており、高速走行時のウェット路面上における諸性能もその一つとして挙げられる。この高速走行時のウェット路面での制動性能や操縦安定性等の諸性能を向上するには、路面とのグリップ力を高めること及びタイヤトレッドパターンのブロック剛性を大きくして、コーナリング時のブロック変形を防止しコーナリング特性を良くすると共に、タイヤトレッドに形成された溝部の変形を防止して排水をスムーズに行いハイドロプレーニングを防止すること等が挙げられる。

【0003】そこで、従来は、力学的特性の優れたハイドロプレーニングを防止すること等が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のようなタイヤトレッド用ゴム組成物は、路面温度が15°C以下の低温域でのグリップ力を高めることはできるが、水による冷却効果の小さい15°Cを越える高温域でのウェット路面、又はセミウェット（半乾き）路面では、十分なグリップ力を発現できないことが判明した。

【0005】また、一般的にグリップ力を向上させると、グリップ力と相反する性質である耐摩耗性が低下してしまうという問題もある。

【0006】本発明は上記事実を考慮し、耐摩耗性を損

なうことなく、低温域のみならず特に高温域におけるウェット路面、及びセミウェットの路面におけるグリップ力を向上させるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種配合剤に着目し鋭意検討を行った結果、下記の手段により、本発明の上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 (1) 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、スチレン含有率20～60%のスチレンーブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が130～280m²/gのシリカを5～150重量部と、該シリカとのトータル量が70～180重量部となるように、窒素吸着比表面積が80～280m²/gのカーボンブラックを5～170重量部と、C₉芳香族系石油樹脂及び／又はアルキルフェノール系樹脂を3～50重量部とを含み、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が30～270重量部であること、を特徴とする。

(2) 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、前(1)項において、シランカップリング剤を前記シリカの3～20重量%含むことを特徴とする。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用されるゴム成分は、スチレン含有率が20～60%であるスチレンーブタジエンゴムを含む。このスチレン含有率が20%未満の場合には、上記低温域及び高温域における所望のグリップ力を得ることができず、また、スチレン含有率が60%を越える場合には、ブロック剛性が必要以上に高く路面へのゴムの食い込みが少なく、所望のグリップ力を得ることができない。また、これらの効果が顕著となることから、スチレン含有率は30～45%であることが好ましい。このスチレンーブタジエンゴムは、乳化重合、溶液重合等どのような合成法によって合成されたものでもよい。

【0009】また、本発明に使用されるゴム成分は、上記のスチレンーブタジエンゴム以外の他のゴム成分を含むことができる。他のゴム成分としては、シス-1,4-ポリイソブレン、低シス-1,4-ポリブタジエン、高シス-1,4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、クロロブレン、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、天然ゴム等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、スチレン含有率が上記の範囲外であるスチレンーブタジエンゴムを他のゴム成分として使用してもよい。これらの他のゴム成分は、本発明に使用されるゴム成分中に1種類又は2種類以上含まれてもよい。

【0010】スチレン含有率が上記範囲内であるスチレンーブタジエンゴムの含有率は、本発明に使用されるゴム成分中に70重量部以上存在することが好ましい。該

スチレンーブタジエンゴムの配合量が70重量部未満では、上記低温域及び高温域における所望のグリップ力が得られないので好ましくない。

【0011】また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積(N_2 SA)が $130\sim280\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカを含んでいる。シリカの窒素吸着比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、十分な弾性率が得られず耐摩耗性が悪化し、 $280\text{ m}^2/\text{g}$ を越えるとグリップ力向上が望めない割りに混練作業性が低下するため好ましくない。

【0012】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物に使用できるシリカとしては、特に制限はないが、乾式法シリカ(無水ケイ酸)、湿式法シリカ(含水ケイ酸)等が挙げられ、湿式法シリカが好ましい。湿式法シリカの好適例としては、日本シリカ社製ニップシールVN3-AQ(商品名)等が挙げられる。

【0013】さらに、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積が $80\sim280\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを含んでいる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では十分な弾性率が得られず耐摩耗性が悪化し、 $280\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、グリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。

【0014】使用できるカーボンブラックの例としては、HAF、ISAF、SAF等が挙げられ、SAFが低温域のウェット路面及び高温域のウェット路面又はセミウェット路面でのグリップ力等の性能の両立という点から好ましい。

【0015】これらのシリカ及びカーボンブラックの配合量は、前述のゴム成分100重量部に対して、それぞれ5~150重量部及び5~170重量部であり、かつこれらのトータルの配合量は、該ゴム成分100重量部に対して、70~180重量部である。シリカの配合量が5重量部未満では、ウェット路面におけるグリップ力が不十分であり、150重量部を越えるとグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が極端に悪化するため好ましくない。また、カーボンブラックの配合量が5重量部未満では、十分な補強性が得られず耐摩耗性が低下し、170重量部を越えるとグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。さらに、これらのトータルの配合量が、70重量部未満では十分なグリップ力と耐摩耗性が得られず、180重量部を越えるとグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。また、上記効果が顕著であることから、シリカ及びカーボンブラックの配合量は、それぞれ、10~130重量部、及び15~140重量部であり、かつこれらのトータルの配合量は、80~170重量部であることが好ましい。

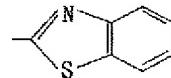
【0016】また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成

物は、シランカップリング剤を前記シリカの3~20重量%含んでいてもよい。シランカップリング剤はシリカとゴム成分との結合を強め、耐摩耗性を向上させる作用を有しており、シランカップリング剤の配合量が前記シリカの3重量%未満では、上記のシランカップリング剤添加の効果が現れず、20重量%を越えると、コストがアップする割に上記効果が得られず好ましくない。

【0017】本発明に好適に使用できるシランカップリング剤は、一般式 $\text{Y}_3-\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{A}$ で表される化合物であり、式中のYは炭素数1~4のアルキル基、アルコキシル基又は塩素原子で3個のYは同一でも異なるつてもよく、nは1~6の整数を示し、Aは $-\text{S}_m\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Si}-\text{Y}_3$ 基、ニトロソ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、塩素原子、イミド基及び $-\text{S}_m\text{Z}$ 基(ここで、mは1~6の整数であり、n及びYはそれぞれ前述の通りであり、またZは以下の化1、化2又は化3で表される基である)よりなる群から選ばれた基である。

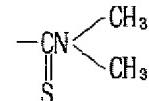
【0018】

【化1】



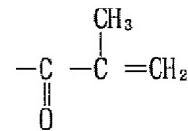
【0019】

【化2】



【0020】

【化3】



【0021】本発明に使用できるシランカップリング剤としては、具体的には、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシリ

ルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等が挙げられ、カップリング剤添加効果とコストの両立という点からビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が好ましい。また、3個のYが同一でない例としては、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-ニトロプロピルジメトキシメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられる。

【0022】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、C₉ 芳香族系石油樹脂及び/又はアルキルフェノール系樹脂の樹脂を含む。ここで、C₉ 芳香族系石油樹脂とは、C₉ 芳香族系モノマーの重合体をいい、C₉ 芳香族系モノマーの例には、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クマロン、インデン等が挙げられる。C₉ 芳香族系モノマーは単独で使用しても、2種以上使用してもよい。またアルキルフェノール系樹脂としては、p-t-ブチルフェノール-アセチレン等のアルキルフェノール-アセチレン系樹脂、及びクレゾール類、キシレノール類、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール類を含むアルキルフェノール-ホルムアルデヒド系樹脂が挙げられる。これらの樹脂の軟化点としては60~150°Cが好ましい。軟化点が60°C未満では高温域におけるウェット路面及びセミウェット路面における十分なグリップ力が得られず、また150°Cを越えると混練の際に樹脂が均一に分散せず、耐摩耗性が著しく低下するため好ましくない。これらのC₉ 芳香族系石油樹脂及びアルキルフェノール系樹脂は単独で使用しても、2種以上を使用してもよい。C₉ 芳香族系石油樹脂としては、日本石油化学社製ネオポリマー80(商品名、軟化点83°C)、同社製ネオポリマー140(商品名、軟化点145°C)等が好ましく、またアルキルフェノール系樹脂としては大日本インキ化学工業社製フェノライトAA1101(商品名、軟化点94°C)等が好ましい。

【0023】これらの樹脂の配合量は前述のゴム成分100重量部に対して、3~50重量部である。これらの

樹脂の配合量が3重量部未満の場合には目的とするグリップ力等のウェット性能での添加効果が得られず、50重量部を越える場合には混練作業性を著しく悪化させるため好ましくない。また、これらの効果が顕著である点から樹脂の配合量は、5~40重量部であることが好ましい。

【0024】さらに、本発明では、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が、前述のゴム成分100重量部に対して30~270重量部であることを必要とする。該抽出分が30重量部未満及び270重量部を越えると、いずれもグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。該抽出分は、グリップ力及び耐摩耗性と混練作業性との両立という点から30~200重量部であることが好ましい。

【0025】なお、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、上記以外にもゴム工業で通常使用されている硫黄等の加硫剤、各種加硫促進剤、各種軟化剤、各種老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、アロマティックオイル、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0026】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、本実施例に限定されるものではない。

【0027】下記の表1及び表2に示す配合処方(重量部)に従って、パンバリーミキサを用いて、各種タイヤトレッド用ゴム組成物を混練配合した。

【0028】得られたタイヤトレッド用ゴム組成物を145°C、45分で加硫した後、下記に示す各種の測定を行った。なお、スチレン-ブタジエンゴムのスチレン含量の測定は原料ゴムを用いて行った。

【0029】スチレン-ブタジエンゴムのスチレン含有率は69.9 cm⁻¹のフェニル基の吸収に基づいた赤外法による検量線から求めた。

【0030】アセトン・クロロホルム抽出法はJIS K 6350に準じた。路面摩擦試験は、実開平5-66545号公報に記載された路面摩擦試験機を用いて試験を行った。図1に示すように、この路面摩擦試験機10は、アスファルト等で形成された路面34に載置された図示しない所定のケースに収納されていて、固定棒32を備えている。固定棒32の上部には、図示しない空気チューブを介して空圧源ユニット(図示省略)と連結されているペローズ31が固定されている。このペローズ31の真下には、空圧源ユニットから供給される空気圧によってペローズ31が加える下向きの荷重を検出するロードセル30と、モータ29とが配設されている。これらのロードセル30と、モータ29とは、ガイド棒33によってペローズ31の真下から離れないように固定されていて、検出データのばらつきを防止している。50 また、モータ29の真下には回転軸27が配置されてい

て、この回転軸27とモータ29の出力軸が連結されてモータ29の駆動により回転軸27が回転するようになっている。回転軸27の下部には、路面34との間に円盤状又は円筒状のゴムサンプル25を挟持するためのソケット26が連結されていて、ロードセル30、モータ29及び回転軸27と共にベローズ31からの下向きの荷重をゴムサンプル25に伝達しながら、回転軸27の回転に伴って路面34と平行方向に回転して、ゴムサンプル25を回転させるようになっている。また、回転軸27の近傍には、ゴムサンプル25の回転により発生するトルクを検出するトルクメータ28が配設されている。

【0031】このトルクメータ28及びロードセル30は図示しない計測制御トランクとそれぞれ電気的に接続されていて、検出したトルク及び荷重を計測制御トランクへ送信するようになっている。この計測制御トランクは制御パネルを備えていて、送信されてきたトルクから算出した路面32とゴムサンプル25との摩擦力と、送信されてきた荷重とをこの制御パネルに表示するようになっている。また、この計測制御トランクは前述の空気

源ユニットとも電気的に接続されていて、ロードセル30*

*0から送信されてきた荷重を基に、空気源ユニットからベローズ31に供給される空気圧を調節して、ゴムサンプル25に加えられる荷重を制御している。なお、空気源ユニットと計測制御トランクとは、図示しない発電機と電気的に接続されている。

【0032】路面摩擦試験は、上記路面摩擦試験機を用いて、荷重8kgf、回転速度20rpmにより行われた。また、得られた値(ラボ μ)は比較例1の値を100として指數表示をした。なお5°C、20°Cの値

10 は、それぞれ低温域のウェット路面、高温域のウェット路面又はセミウェット路面における摩擦係数を示す指標であり、これらの値が大きい程、グリップ力が良いと評価する。

【0033】耐摩耗性については、ランボーン型摩耗試験機を用いて室温でスリップ率25%の条件で試験を行い、比較例1の値を100として指數表示をした。耐摩耗指數が大きい程耐摩耗性が良いと評価する。

【0034】これらの試験結果を表1~2にまとめた。

【0035】

20 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
SBR*1	100	100	100	100	100
カーボンブラック*2	110	80	50	20	80
シリカ*3	20	50	80	110	50
トータル充填剤量	130	130	130	130	130
シランカップリング剤*4	2	5	8	11	5
アセトン・クロロホルム抽出分	136	148	169	188	149
アロマチックオイル	100	110	130	150	110
樹脂A*5	30	30	30	30	0
樹脂B*6	0	0	0	0	30
加硫促進剤(CZ)*7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
加硫阻害剤(TOT)*8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ラボ μ 指數(5°C)	99	107	112	117	111
ラボ μ 指數(20°C)	105	109	111	113	113
耐摩耗指數	102	101	100	99	98

【0036】

※40※【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
SBR*1	100	100	100	100	100
カーボンブラック*2	110	80	50	20	140
シリカ*3	20	50	80	110	20
トータル充満割量	130	130	130	130	160
シランカップリング剤*4	2	5	8	11	2
アセトン・クロロホルム抽出分	137	149	170	189	179
アロマチックオイル	130	140	160	180	170
樹脂A*5	0	0	0	0	0
樹脂B*6	0	0	0	0	0
加硫促進剤(CZ)*7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
加硫促進剤(TOT)*8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ラボル指数(5°C)	100	108	114	118	97
ラボル指数(20°C)	100	104	106	108	101
耐摩耗指数	100	96	95	94	95

*1 日本合成ゴム社製 0120 (商品名) (ステレン含有率35%)

*2 S A F (N₂ S A 150 m² / g)

*3 日本シリカ社製 ニップルシールVN3 AQ (商品名、N₂ S A 200 m² / g)

*4 DEGUSSA社製 Si-69 (商品名)

*5 C₆ 芳香族系石油樹脂：日本石油化学社製ネオポリマー140 (商品名)
(軟化点145°C)

*6 アルキルフェノール樹脂：大日本インキ化学工業社製フェノライトAA1
101 (商品名) (軟化点94°C)

*7 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ-C (商品名、N-シクロヘキシ
ル-2-ベンゾチアジル-1-スルファンアミド)

*8 大内新興化学工業社製 ノクセラーTOT-N (商品名、テトラキス-2
-エチルヘキシルチウラムジスルフィド)

【0037】表1、表2からわかるように、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、低温域のグリップ力、高温域のグリップ力並びに耐摩耗性がいずれも高レベルでバランスされ、優れている。

【0038】ゴム種、量とカーボンブラック種、量とシリカ種、量とシランカップリング剤種、量とが同一で、実施例は樹脂を用い、比較例は樹脂を用いないという観点で、実施例1と比較例1、実施例2及び5と比較例2、実施例3と比較例3、実施例4と比較例4がそれぞれ対比される。この対比から実施例は比較例に比べ、低温域のグリップ力がほぼ同等、高温域のグリップ力及び耐摩耗性が優れていることがわかる。

【0039】

【発明の効果】本発明は、耐摩耗性を損なうことなく、低温域のみならず特に高温域におけるウェット路面、及びセミウェットの路面におけるグリップ力を向上させる*

*タイヤトレッド用ゴム組成物を提供できる。

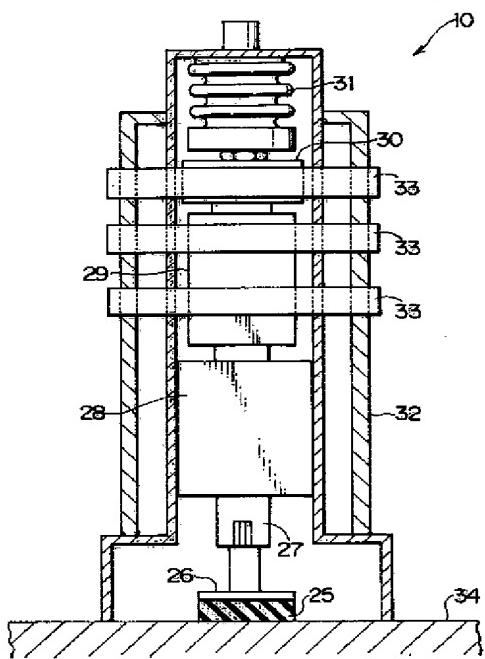
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の路面摩擦試験用に用いられる路面摩擦試験機の主要部を示した断面図である。

【符号の説明】

10	路面摩擦試験機
25	ゴムサンプル
26	ソケット
27	回転軸
40	トルクメータ
28	モータ
29	ロードセル
30	ペローズ
31	固定枠
32	ガイド枠
33	路面
34	

【図1】



PAT-NO: JP409208748A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09208748 A
TITLE: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD
PUBN-DATE: August 12, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OTA, TOSHIYUKI	
MATSUO, KENJI	
SAKIYAMA, ATSUSHI	
IWAFUNE, SEIICHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BRIDGESTONE CORP	N/A

APPL-NO: JP08019980
APPL-DATE: February 6, 1996

INT-CL (IPC): C08L009/06 , C08K003/04 , C08K003/36

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the gripping power of a tire on a wet road and semi-wet road in low-temperature range and especially high-temperature range without deteriorating the abrasion resistance of the tire.

SOLUTION: The rubber composition contains 100 pts.wt. of a rubber component containing ≥ 70 pts.wt. of an SBR having a styrene content of 20-60%, 5-150 pts.wt. of silica having a nitrogen-adsorption specific surface area of 130-280m²/g, 5-170 pts.wt. of carbon black having a nitrogen-adsorption specific surface area of 80-280m²/g (the sum of the silica and the carbon black is 70-180 pts.wt.) and 3-50 pts.wt. of a

9C aromatic petroleum resin and/or an alkylphenol resin. The rubber composition contains 30-270 pts.wt. of an acetone-chloroform extractable component after vulcanization.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] While this invention can, more particularly, demonstrate braking nature and driving stability outstanding on the wet road surface of not only a general paving road but a circuit about the rubber composition for tire treads, it relates to the rubber composition for tire treads excellent in abrasion resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The characteristic required of a tire is severe with improvement in the speed of a car in recent years every year, and many performances in the wet road surface at the time of high speed operation are also mentioned as one of them. In order to improve many performances, such as braking performance in the wet road surface at the time of this high speed operation, and driving stability, Enlarge block rigidity of heightening grip force with a road surface, and a tire tread pattern, prevent the block modification at the time of a cornering, and improve the cornering characteristic, and. Modification of the slot formed in the tire tread is prevented, and preventing deed hydroplaning smoothly etc. is mentioned in wastewater.

[0003] Then, conventionally, silica was blended with high styrene SBR which was excellent in kinetic property, and grip force was heightened.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although road surface temperature can heighten the grip force in the low temperature region below 15 degreeC, the above rubber compositions for tire treads, It became clear in the wet road surface or semi wet (half-dry) road surface in the pyrosphere exceeding small 15 degreeC of the chilling effect by water that sufficient grip force could not be revealed.

[0005] When grip force is generally raised, there is also a problem that the abrasion resistance which is the character which disagrees with grip force will fall.

[0006] An object of this invention is to provide the rubber composition for tire treads which raises the grip force not only in a low temperature region but [especially] the wet road surface in a pyrosphere and the road surface of semi wet, without spoiling abrasion resistance in

consideration of the above-mentioned fact.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly paying attention to various combination drugs, this invention persons find out that an aforementioned problem of this invention is solvable by the following means, and came to complete this invention.

(1) A rubber composition for tire treads of this invention, Nitrogen adsorption specific surface area at least silica of $130\text{-}280\text{-m}^2/\text{g}$ to 70 weight-section **** rubber composition 100 weight section for a styrene butadiene rubber of 20 to 60% of styrene content Five to 150 weight section, Nitrogen adsorption specific surface area carbon black of $80\text{-}280\text{-m}^2/\text{g}$ so that a total amount with this silica may serve as 70 to 180 weight section Five to 170 weight section, It is characterized by the amount of [after vulcanization] acetone chloroform extraction being 30 to 270 weight section including three to 50 weight section about C_9 aromatic system petroleum resin and/or alkylphenol system resin.

(2) In front (1) paragraph, as for a rubber composition for tire treads of this invention, said silica contains a silane coupling agent three to 20% of the weight.

[0008] Hereafter, this invention is explained in detail. A rubber composition used for this invention contains styrene butadiene whose styrene content is 20 to 60%. When this styrene content is less than 20%, When grip force of a request in the above-mentioned low temperature region and a pyrosphere cannot be acquired and styrene content exceeds 60%, block rigidity is high more than needed, and there is little intrusion of rubber to a road surface, and it cannot acquire desired grip force. As for styrene content, since these effects become remarkable, it is preferred that it is 30 to 45%. This styrene butadiene could be compounded by what kind of synthetic methods, such as an emulsion polymerization and solution polymerization.

[0009] The rubber composition used for this invention can contain other rubber compositions other than the above-mentioned styrene butadiene. As other rubber compositions, ****- 1,4-polyisoprene, low ****- 1,4-polybutadiene, Although high ****- 1,4-polybutadiene, ethylene propylene diene rubber, chloroprene, halogenated butyl rubber, an acrylonitrile butadiene rubber, crude rubber, etc. are mentioned, it is not limited to in particular these. Styrene content may use a styrene butadiene rubber which is outside the above-mentioned range as other rubber compositions. these -- others -- the inside of a rubber composition by which a rubber composition is used for this invention -- one kind -- or two or more kinds may be included.

[0010] As for content of a styrene butadiene rubber whose styrene content is in a mentioned range, it is preferred that 70 or more weight sections exist in a rubber composition used for this invention. Since grip force of a request [in / at less than 70 weight sections / in loadings of this styrene butadiene rubber / the above-mentioned low temperature region and a pyrosphere] is not acquired, it is not desirable.

[0011] As for a rubber composition for tire treads of this invention, nitrogen adsorption specific surface area (N_2 SA) contains silica of $130\text{-}280\text{-m}^2/\text{g}$. If sufficient elastic modulus is not

obtained, but abrasion resistance gets worse and $280\text{-m}^2/\text{g}$ is exceeded, since [which cannot expect improvement in grip force] kneading workability falls comparatively, nitrogen adsorption specific surface area of silica is not preferred at less than $130\text{-m}^2/\text{g}$.

[0012]As silica which can be used for a rubber composition for tire treads of this invention, although there is no restriction in particular, dry process silica (silicic acid anhydride), wet process silica (hydrous silicic acids), etc. are mentioned, and wet process silica is preferred. As a good example of wet process silica, Japanese silica company make nip seal VN3 AQ (trade name) etc. are mentioned.

[0013]As for a rubber composition for tire treads of this invention, nitrogen adsorption specific surface area contains carbon black of $80\text{-}280\text{-m}^2/\text{g}$. If elastic modulus with nitrogen adsorption specific surface area of carbon black sufficient by less than $80\text{-m}^2/\text{g}$ is not obtained, but abrasion resistance gets worse and $280\text{-m}^2/\text{g}$ is exceeded, since [which cannot expect grip force and wear-resistant improvement] kneading workability gets worse comparatively, it is not desirable.

[0014]As an example of carbon black which can be used, HAF, ISAF, SAF, etc. are mentioned and SAF is preferred from a point of coexistence of performances, such as grip force in a wet road surface of a low temperature region and a wet road surface of a pyrosphere, or a semi wet road surface.

[0015]Loadings of such silica and carbon black are five to 150 weight section, and five to 170 weight section to the rubber composition 100 above-mentioned weight section, respectively, and these total loadings are 70 to 180 weight sections to this rubber composition 100 weight section. As for grip force in a wet road surface, less than five weight sections are insufficient, and if 150 weight sections are exceeded, since [which cannot expect grip force and wear-resistant improvement] kneading workability gets worse extremely comparatively, loadings of silica are not preferred at them. In less than five weight sections, if sufficient reinforcement nature is not obtained, but abrasion resistance falls and 170 weight sections are exceeded, since [which cannot expect grip force and wear-resistant improvement] kneading workability gets worse comparatively, loadings of carbon black are not preferred. If grip force and abrasion resistance sufficient in less than 70 weight sections are not obtained but 180 weight sections are exceeded, since [which cannot expect grip force and wear-resistant improvement] kneading workability gets worse comparatively, these total loadings are not preferred. as for these total loadings, since the above-mentioned effect is remarkable, loadings of silica and carbon black are ten to 130 weight section, and 15 to 140 weight section, respectively, and it is preferred that it is 80 to 170 weight section.

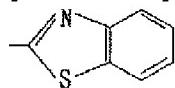
[0016]As for a rubber composition for tire treads of this invention, said silica may contain a silane coupling agent three to 20% of the weight. A silane coupling agent has the operation which raises strength and abrasion resistance in combination with silica and a rubber composition, and loadings of a silane coupling agent by said less than 3% of the weight of silica. If an effect of the above-mentioned silane coupling agent addition does not show up but 20 % of the weight is exceeded, although cost rises, the above-mentioned effect is not

acquired, and it is not desirable.

[0017]A silane coupling agent which can be used conveniently for this invention, It is a compound expressed with general formula $Y_3\text{-Si-C}_n\text{H}_{2n}\text{A}$, With an alkyl group, an alkoxy group, or a chlorine atom of the carbon numbers 1-4, Y in a formula of three Y may be the same, or may differ, n shows an integer of 1-6 and A is a $\text{-S}_m\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Si-Y}_3$ group, a nitroso group, a sulfhydryl group, an amino group, an epoxy group, a vinyl group, a chlorine atom, an imido group, and a $\text{-S}_m\text{Z}$ basis (here). a basis as which m is an integer of 1-6, and n and Y are as above-mentioned, respectively, and Z is expressed in following ** 1, ** 2, or ** 3 -- it is -- it is the basis chosen from a becoming group.

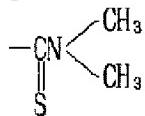
[0018]

[Formula 1]



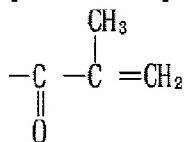
[0019]

[Formula 2]



[0020]

[Formula 3]



[0021]As a silane coupling agent which can be used for this invention, Specifically Bis(3-triethoxy silyl propyl)tetrasulfide, Bis(2-triethoxy silyl ethyl)tetrasulfide, bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfide, Bis(2-trimethoxysilyl ethyl)tetrasulfide, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyl triethoxysilane, 2-mercaptoproethyltrimethoxysilane, 2-mercaptopro-ethyltriethoxysilane, 3-nitro propyltrimethoxysilane, 3-nitropropyl triethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane, 2-chloro ethyltrimethoxysilane, 2-chloro ethyltriethoxysilane, the 3-trimethoxysilylpropyl N, N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide, 3-triethoxy silyl propyl-N,N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide, 2-triethoxy silyl ethyl-N,N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide, 3-trimethoxysilylpropyl benzothiazole tetrasulfide, 3-triethoxy silyl propylbenzothiazole tetrasulfide, 3-triethoxy silyl propyl methacrylate monosulfide, 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate monosulfide, etc. are mentioned, Bis(3-triethoxy silyl propyl)tetrasulfide from the point of coexistence of the coupling agent addition effect and cost, 3-trimethoxysilylpropyl benzothiazole tetrasulfide, etc. are preferred. Three Y as an example which is not the same Bis(3-diethoxy methylsilylpropyl)tetrasulfide, 3-mercaptopropyl dimethoxymethylsilane, 3-nitropropyl dimethoxymethylsilane, 3-chloropropyl

dimethoxymethylsilane, dimethoxymethyl silylpropyl N,N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide, dimethoxymethyl silylpropylbenzothiazole tetrasulfide, etc. are mentioned.

[0022]A rubber composition for tire treads of this invention contains resin of C₉ aromatic system petroleum resin and/or alkylphenol system resin. Here, the C₉ aromatic system petroleum resin refers to a polymer of a C₉ aromatic system monomer, and vinyltoluene, alpha-methylstyrene, cumarone, indene, etc. are mentioned as an example of a C₉ aromatic system monomer. A C₉ aromatic system monomer may be used alone, or may be used two or more sorts. As alkylphenol system resin, alkylphenol acetylene series resin, such as p-t-butylphenol acetylene, And cresol, xylenols, p-t-butylphenol, and alkylphenol formaldehyde system resin containing p-t-octylphenol are mentioned. As softening temperature of these resin, 60-150 degreeC is preferred. Since resin will not distribute uniformly in the case of kneading but abrasion resistance will fall remarkably if sufficient grip force in a wet road surface [in / in softening temperature / a pyrosphere] and a semi wet road surface is not acquired and 150 degreeC is exceeded, it is not desirable at less than 60 degreeC. These C₉ aromatic system petroleum resin and alkylphenol system resin may be used alone, or may use two or more sorts. as C₉ aromatic system petroleum resin -- the neo polymer 80 (a trade name.) by the Nippon Oil chemicals company Softening temperature 83degreeC, the company's neo polymer 140 (trade name and softening temperature 145degreeC), etc. are preferred, and FENO light AAbY Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 1101 (a trade name, 94 degrees of softening temperatures) etc. is preferred as alkylphenol system resin.

[0023]Loadings of these resin are three to 50 weight section to the rubber composition 100 above-mentioned weight section. It is not desirable in order to worsen kneading workability remarkably, in not acquiring the addition effect in wet performances, such as grip force made into the purpose, when loadings of these resin are less than three weight sections, but exceeding 50 weight sections. As for loadings of a point that these effects are remarkable to resin, it is preferred that it is five to 40 weight section.

[0024]In this invention, the amount of [after vulcanization] acetone chloroform extraction needs that it is 30 to 270 weight section to the rubber composition 100 above-mentioned weight section. If the amount of this extraction exceeds less than 30 weight sections and 270 weight sections, since [which neither can expect grip force and wear-resistant improvement] kneading workability gets worse comparatively, it is not desirable. As for a part for this extraction, it is preferred that it is 30 to 200 weight section from a point of coexistence with grip force, and abrasion resistance and kneading workability.

[0025]To a rubber composition for tire treads of this invention. Additive agents, such as vulcanizing agents, such as sulfur by which normal use is carried out in rubber industry besides the above, various rubber accelerators, various softeners, various antiaging agents, a zinc oxide, stearic acid, aromatic oil, an antioxidant, and anti-ozonant, can be blended.

[0026]

[Example]Although an example is given to below and this invention is more concretely

explained to it, unless the meaning of this invention is exceeded, it is not limited to this example.

[0027]According to the combination formula (weight section) shown in the following Table 1 and 2, mixing combination of the various rubber compositions for tire treads was carried out using the Banbury mixer.

[0028]After vulcanizing the obtained rubber composition for tire treads in 145degreeC and 45 minutes, various kinds of measurement shown in the following was performed. Measurement of the styrene content of a styrene butadiene rubber was performed using raw material rubber.

[0029]It asked for the styrene content of the styrene butadiene rubber from the analytical curve by the infrared method based on absorption of the phenyl group of 699-cm^{-1} .

[0030]The acetone chloroform extraction method applied to JIS K 6350 correspondingly. The road surface rubbing test examined using the road surface frictional testing machine indicated to JP,5-66545,U. As shown in drawing 1, this road surface frictional testing machine 10 is stored by the predetermined case which was laid in the road surface 34 formed with asphalt etc. and which it does not illustrate, and is provided with the fixed frame 32. The bellows 31 connected with the pneumatic power source unit (graphic display abbreviation) via the air pipe which is not illustrated is being fixed to the upper part of the fixed frame 32. Just under this bellows 31, the load cell 30 which detects the downward load which the bellows 31 adds by the pneumatic pressure supplied from a pneumatic power source unit, and the motor 29 are allocated. It is being fixed so that it may not shift from just under the bellows 31 by the guide frame 33, and these load cells 30 and the motor 29 have prevented dispersion in detected information. The axis of rotation 27 is arranged just under the motor 29, this axis of rotation 27 and the output shaft of the motor 29 are connected, and the axis of rotation 27 rotates by the drive of the motor 29. The socket 26 for pinching the rubber sample 25 disc-like between the road surfaces 34 or cylindrical is connected with the lower part of the axis of rotation 27, Transmitting the downward load of the bellows 31 to the rubber sample 25 with the load cell 30, the motor 29, and the axis of rotation 27, it rotates in parallel with the road surface 34 with rotation of the axis of rotation 27, and the rubber sample 25 is rotated. Near the axis of rotation 27, the torque meter 28 which detects the torque generated by rotation of the rubber sample 25 is allocated.

[0031]It is electrically connected with the measurement control suitcase which is not illustrated, respectively, and this torque meter 28 and load cell 30 transmit the torque and load which were detected to a measurement control suitcase. This measurement control suitcase displays the frictional force of the road surface 32 and the rubber sample 25 which are provided with the control panel and computed from the transmitted torque, and the transmitted load on this control panel. It is electrically connected also with the above-mentioned air supply unit, and this measurement control suitcase adjusts the pneumatic pressure supplied to the bellows 31 from an air supply unit based on the load transmitted from the load cell 30, and is controlling the load added to the rubber sample 25. The air supply unit and the measurement control suitcase are electrically connected with the dynamo which is not illustrated.

[0032]The road surface rubbing test was done with load 8kgf and the revolving speed of 20

rpm using the above-mentioned road surface frictional testing machine. The obtained value (lab mu) set the value of the comparative example 1 to 100, and indicated by the index. The value of 5degreeC and 20 degreeC is an index which shows the coefficient of friction in the wet road surface of a low temperature region, the wet road surface of a pyrosphere, or a semi wet road surface, respectively.

It is estimated that grip force is good, so that these values are large.

[0033]About abrasion resistance, it examined on the conditions of 25% of slip ratio with the room temperature using the run bone wearing-of-die testing machine, the value of the comparative example 1 was set to 100, and it indicated by the index. It is estimated that abrasion resistance is good, so that an abrasion proof index is large.

[0034]These test results were summarized in Tables 1-2.

[0035]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
SBR*1	100	100	100	100	100
カーボンブラック*2	110	80	50	20	80
シリカ*3	20	50	80	110	50
トータル充填剤量	130	130	130	130	130
シランカップリング剤*4	2	5	8	11	5
アセトン・クロロホルム抽出分	136	148	169	188	149
アロマチックオイル	100	110	130	150	110
樹脂A*5	30	30	30	30	0
樹脂B*6	0	0	0	0	30
加硫促進剤(CZ)*7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
加硫促進剤(TOT)*8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ラボμ指数(5°C)	99	107	112	117	111
ラボμ指数(20°C)	105	109	111	113	113
耐摩耗指数	102	101	100	99	98

[0036]

[Table 2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
SBR*1	100	100	100	100	100
カーボンブラック*2	110	80	50	20	140
シリカ*3	20	50	80	110	20
トータル充填割量	130	130	130	130	160
シランカップリング剤*4	2	5	8	11	2
アセトン・クロロホルム抽出分	137	149	170	189	179
アロマチックオイル	130	140	160	180	170
樹脂A*5	0	0	0	0	0
樹脂B*6	0	0	0	0	0
加硫促進剤(CZ)*7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
加硫促進剤(TOT)*8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ラボル指数(5°C)	100	108	114	118	97
ラボル指数(20°C)	100	104	106	108	101
耐摩耗指数	100	96	95	94	95

* 1 日本合成ゴム社製 0120 (商品名) (スチレン含有率 35%)

* 2 S A F (N: S A 1 5 0 m² / g)

* 3 日本シリカ社製 ニップシールVN3 AQ (商品名、

N: S A 2 0 0 m² / g)

* 4 DEGUSSA社製 Si-60 (商品名)

* 5 C。芳香族系石油樹脂：日本石油化学社製ネオポリマー140 (商品名)

(軟化点 145°C)

* 6 アルキルフェノール樹脂：大日本インキ化学工業社製フェノライトAA1

101 (商品名) (軟化点 94°C)

* 7 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ-G (商品名、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル-1-スルファンアミド)

* 8 大内新興化学工業社製 ノクセラーTOT-N (商品名、テトラキス-2-エチルヘキシルチウラムジスルフィド)

[0037]As shown in Table 1 and Table 2, each of grip force of a low temperature region, grip force of a pyrosphere, and abrasion resistance balances with a high level, and the rubber composition for tire treads of this invention is excellent.

[0038]A rubber kind, quantity, a carbon black kind and quantity, a silica kind and quantity, and a silane coupling agent kind and quantity are the same, Using resin, a comparative example is the viewpoint of not using resin and, as for an example, Example 1, the comparative example 1 and Examples 2 and 5, the comparative example 2 and Example 3, the comparative example 3 and Example 4, and the comparative example 4 are contrasted, respectively. As for an example, this contrast shows that the grip force of equivalent and a pyrosphere and abrasion resistance are mostly excellent in the grip force of a low temperature region compared with a comparative example.

[0039]

[Effect of the Invention]This invention can provide the rubber composition for tire treads which raises the grip force not only in a low temperature region but [especially] the wet road surface in a pyrosphere and the road surface of semi wet, without spoiling abrasion resistance.

[Translation done.]